

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-351279

(P2000-351279A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

B 4 1 M 5/40

B 4 1 M 5/26

F 2 H 1 1 1

E

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平11-164647

(22) 出願日

平成11年6月11日 (1999. 6. 11)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 山本 充

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 下村 彰宏

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

Fターム(参考) 2H111 AA26 AA35 AA47 BA03 BA07

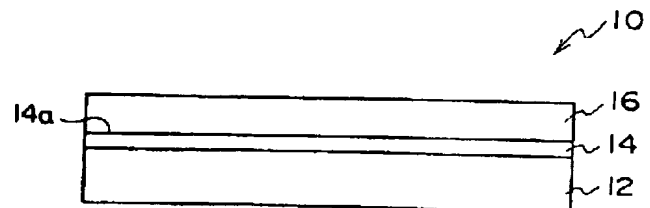
BA38 BA53 BA55 BA61 BA76

(54) 【発明の名称】 熱転写シート

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギーで記録した場合も、転写ムラによる画像濃度の変動が小さく、かつ高感度である熱転写シートを提供することである。

【解決手段】 支持体12上に、光熱変換層14と画像形成層16とを設けた熱転写シートにおいて、 $220 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ のエネルギーで記録した後の光熱変換層の表面14aの中心線平均粗さRaが $3 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする熱転写シート10である。好ましくは、光熱変換層12が、樹脂と光熱変換物質とを含有し、前記樹脂が $400^\circ\text{C}$ 以上の熱分解温度を有し、光熱変換物質がシアニン系色素である熱転写シート10である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、光熱変換層と画像形成層とを設けた熱転写シートにおいて、 $220\text{ mJ/cm}^2$ のエネルギーで記録した後の光熱変換層の表面の中心線平均粗さ $R_a$ が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする熱転写シート。

【請求項2】 光熱変換層が、樹脂と光熱変換物質とを含有し、前記樹脂が $400^\circ\text{C}$ 以上の熱分解温度を有する請求項1に記載の熱転写シート。

【請求項3】 光熱変換物質がシアニン系色素であり、樹脂が有機溶媒に可溶性のポリイミド樹脂である請求項2に記載の熱転写シート。

【請求項4】 光熱変換層の膜厚が $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の熱転写シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザ光を用いて高解像度の画像を形成する画像形成方法に利用される熱転写シートに関するものである。特に、本発明はデジタル画像信号からレーザ記録により、印刷分野におけるカラープルーフ（DDCP：ダイレクト・デジタル・カラープルーフ）、あるいはマスク画像を作製するのに有用な画像形成方法に利用できる熱転写シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】グラフィックアート分野では、カラー原稿からリスフィルムを用いて作製された一組の色分解フィルムを使用して印刷版の焼付けが行なわれるが、一般に、本印刷（実際の印刷作業）の前に色分解工程での誤りや色補正の必要性等をチェックするために、色分解フィルムからカラープルーフを作製している。カラープルーフには、中間調画像の高再現性を可能とする高解像力の実現や、高い工程安定性等の性能が望まれている。また、実際の印刷物に近似したカラープルーフを得るために、カラープルーフに使用される材料としては、実際の印刷物に使用される材料、例えば基材としては印刷本紙を、色材としては顔料を用いることが好ましい。また、カラープルーフの作製方法としては、現像液を用いない乾式の方法の要望が高い。

【0003】乾式のカラープルーフ作製法として、最近の印刷前工程（プリプレス分野）における電子化システムの普及に伴い、デジタル信号から直接カラープルーフを作製する記録システムが開発されている。このような電子化システムは、特に高画質のカラープルーフを作製するのが目的であり、一般的には、 $150\text{ 線/インチ}$ 以上の網点画像を再現する。デジタル信号から高画質のプルーフを記録するためには、デジタル信号により変調可能で、かつ記録光を細く絞り込むことが可能なレーザ光を記録ヘッドとして用いる。このため、レーザ光

に対して高い記録感度を示し、かつ、高精細な網点を再現可能にする高解像力を示す記録材料の開発が必要となる。

【0004】レーザ光を利用した転写画像形成方法に用いられる記録材料としては、支持体上に、レーザ光を吸収して熱を発生する光熱変換層、及び顔料が熱溶解性のワックス、バインダー等の成分中に分散された画像形成層をこの順に有する熱溶解転写シート（特開平5-58045号公報）が知られている。これらの記録材料を用いる画像形成方法では、光熱変換層のレーザ光照射領域で発生した熱によりその領域に対応する画像形成層が溶解し、転写シート上に積層配置された受像シート上に転写され、受像シート上に転写画像が形成される。

【0005】また、特開平6-219052号公報には、支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、非常に薄層（ $0.03\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ ）の熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられた熱転写シートが開示されている。この熱転写シートでは、レーザ光を照射されることによって、前記熱剥離層の介在により結合されている画像形成層と光熱変換層との間の結合力が、低減され、熱転写シート上に積層配置した受像シート上に、高精細な画像が形成される。前記熱転写シートを用いた画像形成方法は、所謂「アブレーション」を利用しており、具体的には、レーザ光の照射を受けた領域で、熱剥離層が一部分解し、気化するため、その領域での画像形成層と光熱変換層との間の接合力が弱まり、その領域の画像形成層が上に積層した受像シートに転写される現象を利用している。

【0006】これらの画像形成方法は受像シート材料として受像層（接着層）を付設した印刷本紙を用いることができること、色の異なる画像を次々と受像シート上に転写することによって多色画像が容易に得られること等の利点を有し、特にアブレーションを利用する画像形成方法は、高精細な画像が容易に得られるという利点を有し、カラープルーフ（DDCP：ダイレクト・デジタル・カラープルーフ）、あるいは高精細なマスク画像を作製するのに有用である。

【0007】これらの画像形成方法に用いられる熱転写シートの各層は、一般的に、重層塗布法を利用して形成されるため、各層の製膜が容易であることが望まれる。光熱変換層は、通常、光熱変換物質（通常レーザ光を吸収することができる色素）とバインダーとからなるが、該光熱変換層用のバインダーには、光熱変換物質を分散させやすいこと、および優れた耐熱性を有していること等が要求される。従来、光熱変換層のバインダーとしては、例えば、前記特開平5-58045号公報や特開平6-219052号公報に記載されているように、アクリル酸等のアクリル系モノマーの単独重合体又は共重合体、セルロースアセテート等のセルロース系ポリマー、ポリスチレン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリ

ビニルブチラール、ポリビニルアルコール等のビニル系ポリマー、ポリエステル、ポリアミド等の縮合系ポリマー、ブタジエン／スチレン共重合体のようなゴム系の熱可塑性ポリマー、ポリウレタン、エポキシ樹脂、尿素／メラミン樹脂等が挙げられる。中でも、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエステル等のポリマーが通常好ましく使用される。

#### 【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記特開平6-2 1 9 0 5 2号公報等に記載の熱転写シートを用いて画像を記録すると、熱転写シートから受像シートへの転写ムラが発生したり、所望の画像濃度を有する画像が得られない場合がある。本発明者等が検討したところ、これらの現象は、記録の際に光熱変換層がダメージを受けて、変形する結果、転写される画像形成層も変形してしまうことに起因することがわかった。さらに、記録の際に、光熱変換層に含有されるバインダ樹脂が熱分解や熱融着し、光熱変換層の一部が画像形成層とともに受像シート上に転写されることにも起因することがわかった。光熱変換層のバインダ樹脂として、前記現象が比較的起こり難いポリアミド樹脂等を用いることもできるが、このような樹脂は溶解性が低いため、光熱変換層形成用の塗布液を調製するための溶剤として、樹脂が溶解し易い高沸点有機溶媒を使用する必要がある。高沸点有機溶媒は、前記塗布液を塗布・乾燥した後、光熱変換層中に残留する傾向があり、その影響で、光熱変換層が同様に変形し易くなり、良好な画像が得られない場合がある。

【0 0 0 9】本発明は、前記問題点を解決することを課題とする。即ち、本発明は、高エネルギーで記録した場合も、転写ムラによる画像濃度の変動が小さく、かつ高感度である熱転写シートを提供することを課題とする。

#### 【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】本発明者は、熱転写シートについて鋭意検討した結果、記録後の光熱変換層の表面粗さを規定することにより、転写ムラによる形成画像の画像濃度の変動を防止し得ることを見出し本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

< 1 > 支持体上に、光熱変換層と画像形成層とを設けた熱転写シートにおいて、 $220\text{ mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーで記録した後の光熱変換層の表面の中心線平均粗さ  $R_a$  が  $3\text{ }\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする熱転写シート。

< 2 > 光熱変換層が、樹脂と光熱変換物質とを含有し、前記樹脂が  $400^\circ\text{C}$  以上の熱分解温度を有する< 1 >に記載の熱転写シート。

< 3 > 光熱変換物質がシアニン系色素であり、樹脂が有機溶媒に可溶性のポリイミド樹脂である< 2 >に記載の熱転写シート。

< 4 > 光熱変換層の膜厚が  $0.03\text{ }\mu\text{m}$  以上  $1\text{ }\mu\text{m}$  以

下である< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の熱転写シート。

#### 【0 0 1 1】

【発明の実施の形態】図1に、本発明の熱転写シートの一形態を示す。熱転写シート10は、支持体12と、その上に、光熱変換層14、およびさらにその上に、画像形成層16を配置した構成である。光熱変換層14は、少なくともバインダ樹脂と、照射された光エネルギーを熱エネルギーに変換する光熱変換物質とを含有し、画像形成層16は、受像シートに転写されて画像を形成するための顔料を少なくとも含有する。熱転写シート10に、支持体側から  $220\text{ mJ}/\text{cm}^2$  の印加エネルギーで光を照射した後の光熱変換層14の表面（画像形成層が設けられている側の表面14a）の中心線平均粗さ  $R_a$  は、 $3\text{ }\mu\text{m}$  以下である。従来の熱転写シートでは、前記印加エネルギーの光を照射すると、光熱変換層の表面が変形し、画像形成層もその影響を受けて変形する結果、高エネルギーで印字した場合に、転写ムラによる形成画像の画質低下が生じる。本発明の熱転写シート10は、前記印加エネルギーの光を照射した場合も、光熱変換層14の表面14aの中心線平均粗さ  $R_a$  は  $3\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、その表面の平滑性は維持されるので、光熱変換層14の変形に起因する転写ムラを軽減することができる。特に、好ましくは、前記印加エネルギーの光を照射した後の光熱変換層表面の中心線平均粗さ  $R_a$  が、 $2\text{ }\mu\text{m}$  以下である。

【0 0 1 2】本明細書において、 $220\text{ mJ}/\text{cm}^2$  の印加エネルギーで光を照射した後の光熱変換層表面の中心線平均粗さ  $R_a$  は、以下の方法により測定した値をいう。熱転写シート（ $30\text{ cm}\times 40\text{ cm}$ ）の画像形成層と、受像シートの受像層とを重ねた積層体に、支持体側から  $220\text{ mJ}/\text{cm}^2$  の印加エネルギーの光を照射する。次に、受像シートを剥離し、熱転写シートの光照射領域（画像形成層は受像シートとともに剥離され、光熱変換層が露出している領域）を表面粗さ計（例えば、「アルファステップ500」、テンコール・インスツルメンツ社製）によって、表面粗さ  $R_a$  を測定する。尚、図1においては、光熱変換層と画像形成層は接触しているが、光熱変換層上に、後述する感熱剥離層を設けた構成であってもよい。この場合も、「光熱変換層の表面の  $R_a$ 」とは、前記方法にて測定した  $R_a$  をいう。

【0 0 1 3】 $220\text{ mJ}/\text{cm}^2$  の印加エネルギーの光で記録した後も、光熱変換層の表面の平滑性を維持し、表面粗さ  $R_a$  を前記範囲に調整するには、例えば、光熱変換層のバインダ樹脂として耐熱性樹脂を用いるとともに、高いエネルギー変換効率を有する光熱変換物質を使用し、光熱変換層の膜厚を薄層化し、光熱変換層を高感度化する方法が挙げられる。

【0 0 1 4】以下、本発明の熱転写シートを構成している支持体、光熱変換層、及び画像形成層、さらに所望に

より設けられるその他の層について詳述する。

〔支持体〕熱転写シートの支持体の材料には特に限定はなく、各種の支持体材料を目的に応じて用いることができる。支持体材料の好ましい例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体等の合成樹脂材料を挙げることができる。中でも、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが、機械的強度や熱に対する寸法安定性を考慮すると好ましい。なお、本発明の熱転写シートをレーザ記録を利用したカラーブローの作製に用いる場合には、熱転写シートの支持体はレーザ光を透過させる透明な合成樹脂材料から形成するのが好ましい。

【0015】熱転写シートの支持体には、その上に設けられる光熱変換層との密着性を向上させるために、表面活性化処理及び／又は一層又は二層以上の下塗層の付設を行なうことが好ましい。表面活性化処理の例としては、グロー放電処理、コロナ放電処理等を挙げることができる。下塗層の材料としては、支持体と光熱変換層の両表面に高い接着性を示し、かつ熱伝導性が小さく、また耐熱性に優れたものであることが好ましい。そのような下塗層の材料の例としては、スチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ゼラチン等を挙げることができる。下塗層全体の厚さは通常0.01~2 $\mu$ mである。また、熱転写シートの光熱変換層付設側とは反対側の表面には、必要に応じて、反射防止層等の各種の機能層の付設、あるいは表面処理を行なうこともできる。

【0016】〔光熱変換層〕前記光熱変換層は、光熱変換物質、およびバインダ樹脂を含有し、更に所望により、その他の成分を含有する。前記光熱変換物質は、照射される光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有する物質である。一般的には、レーザ光を吸収することのできる色素（顔料を含む。以下、同様である。）である。吸収極大における吸光係数が高い色素を用いるのが好ましく、吸光係数が $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の色素を用いるのが好ましい。赤外線レーザにより画像記録を行う場合は、光熱変換物質としては、赤外線吸収色素を用いるのが好ましい。このような色素の例としては、カーボンブラックのような黒色顔料、フクロシアニン、ナフ

タロシアニンのような可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物の顔料、光ディスクなどの高密度レーザ記録のレーザ吸収材料として使用される有機染料（インドレニン染料等のシアニン染料、アントラキノ系染料、アズレン系色素、フクロシアニン系染料）、およびジチオールニッケル錯体等の有機金属化合物色素を挙げることができる。

【0017】特にシアニン系色素は、赤外線領域の光に対して、高い吸光係数を示すので、光熱変換物質として使用すると、光熱変換層を薄層化することができるので

好ましく、中でもカルボシアニン系色素が好ましい。光熱変換層を薄層化すると、熱転写シートの記録感度をより向上させることができる点で、および光照射後の光熱変換層の表面粗さRaを容易に前記範囲に調整できる点で好ましい。光熱変換物質としては、色素以外にも、黒化銀等の粒子状の金属材料等、無機材料を用いることもできる。

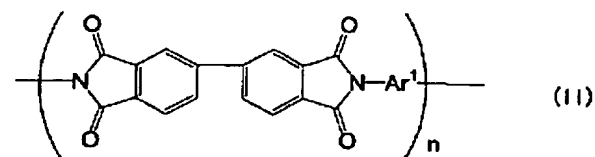
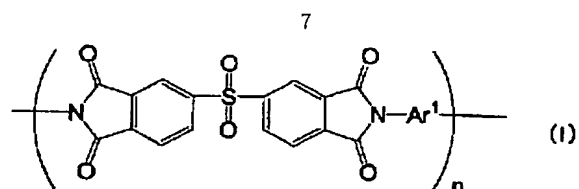
【0018】光熱変換層に含有されるバインダ樹脂は、支持体上に層を形成し得る強度を少なくとも有し、高い熱伝導率を有する樹脂が好ましい。さらに、画像記録の際に、光熱変換物質から生じる熱によっても分解しない、耐熱性を有する樹脂であると、高エネルギーの光照射を行っても、光照射後の光熱変換層の表面の平滑性を維持でき、表面粗さRaを前記範囲に容易に調整できるので好ましい。具体的には、熱分解温度（TGA法で10 $^{\circ}$ C/分の昇温速度で、空気気流中で5%重量減少する温度）が400 $^{\circ}$ C以上の樹脂が好ましく、前記熱分解温度が450 $^{\circ}$ C以上の樹脂がより好ましい。また、バインダ樹脂は、200 $^{\circ}$ C以上400 $^{\circ}$ C以下のガラス転移温度を有するのが好ましく、250 $^{\circ}$ C以上350 $^{\circ}$ C以下のガラス転移温度を有するのがより好ましい。ガラス転移温度が200 $^{\circ}$ Cより低いと、形成される画像にカブリが発生する場合があります。400 $^{\circ}$ Cより高いと、樹脂の溶解性が低下し、生産効率が低下する場合があります。尚、光熱変換層のバインダ樹脂の耐熱性（例えば、熱変形温度や熱分解温度）は、光熱変換層上に設けられる他の層に使用される材料と比較して、より高いのが好ましい。

【0019】具体的には、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル酸系樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール等のビニル系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、尿素/メラミン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリイミド樹脂が好ましい。

【0020】特に、下記一般式(I)~(VII)で表されるポリイミド樹脂は、有機溶媒に可溶であり、これらのポリイミド樹脂を使用すると、熱転写シートの生産性が向上するので好ましい。また、光熱変換層用塗布液の粘度安定性、長期保存性、耐湿性が向上する点でも好ましい。

【0021】

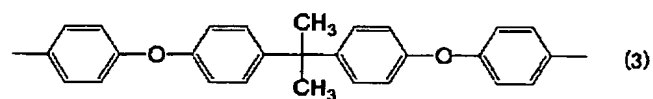
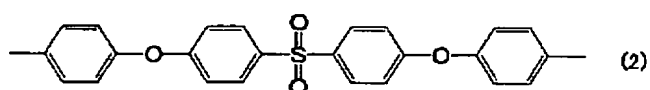
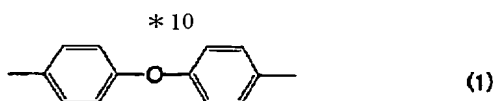
【化1】



\*【0022】前記一般式 (I) 及び (II) 中、Ar<sup>1</sup> は、下記構造式 (1) ~ (3) で表される芳香族基を示し、n は、10 ~ 100 の整数を示す。

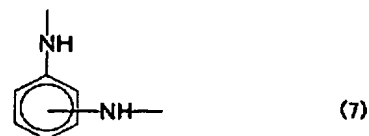
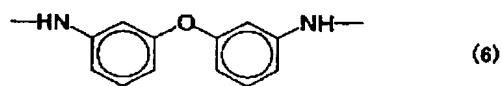
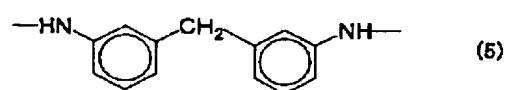
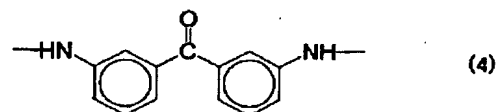
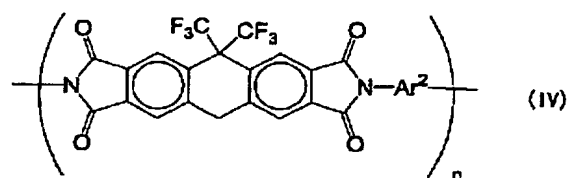
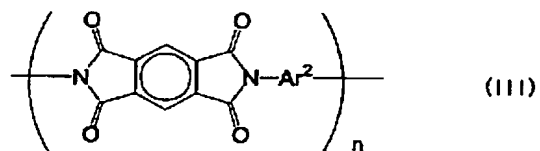
【0023】

【化2】



【0024】

【化3】



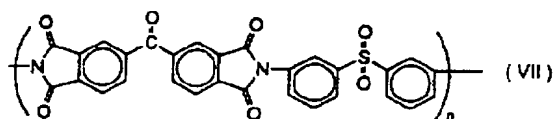
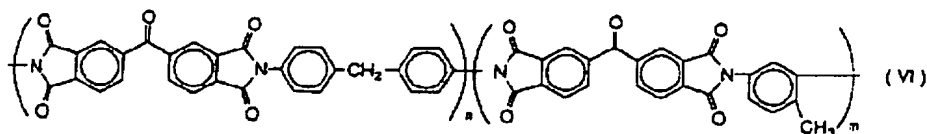
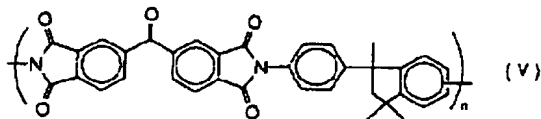
【0025】前記一般式 (III) 及び (IV) 中、Ar<sup>2</sup> は、下記構造式 (4) ~ (7) で表される芳香族基を示し、n は、10 ~ 100 の整数を示す。

【0026】

【化4】

【0027】

【化5】



【0028】前記一般式(V)～(VII)中、 $n$ 、および $m$ は10～100の整数を示す。式(VI)において、 $n:m$ の比は6:4～9:1である。

【0029】尚、樹脂が有機溶媒に可溶であるか否かを判断する目安としては、25℃において、樹脂がN-メチルピロリドン100重量部に対して、10重量部以上溶解することを基準とし、10重量部以上溶解する場合は、光熱変換層用の樹脂として好ましく用いられる。より好ましくは、N-メチルピロリドン100重量部に対して、100重量部以上溶解する樹脂である。

【0030】光熱変換層は、光熱変換物質とバインダ樹脂とを溶解した塗布液を調製し、これを支持体上に塗布し、乾燥することにより設けることができる。ポリイミド樹脂を溶解するための有機溶媒としては、例えば、 $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン、ジグライム、キシレン、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ジメチルアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホオキサイド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、エタノール、メタノール等が挙げられる。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。乾燥は、通常、300℃以下の温度で行い、200℃以下の温度で行うのが好ましい。支持体として、ポリエチレンテレフタレートを使用する場合は、80～150℃の温度で乾燥するのが好ましい。

【0031】光熱変換層におけるバインダ樹脂の量が少なすぎると、光熱変換層の凝集力が低下し、形成画像が受像シートに転写される際に、光熱変換層と一緒に転写されやすくなり、画像の混色の原因となる。またポリイミド樹脂が多すぎると、一定の光吸収率を達成するため

に光熱変換層の層厚が大きくなって、感度低下を招きやすい。光熱変換層における光熱変換物質とバインダ樹脂の固形分重量比は、1:20～2:1であるのが好ましく、特に、1:10～2:1であるのがより好ましい。また、光熱変換層を薄層化すると、前記した様に、熱転写シートを高感度化でき、さらに高エネルギー記録後の光熱変換層の表面を平滑に維持できるので好ましい。光熱変換層は、0.03～1.0μmであるのが好ましく、0.05～0.5μmであるのがより好ましい。また、赤外線レーザー記録用の熱転写シートとする場合は、光熱変換層は、波長が700nm～2000nmの光に対して、0.1～1.5の吸光度(光学密度)の吸収極大を有するのが好ましく、0.2～1.1の吸光度の吸収極大を有するのがより好ましい。

【0032】〔画像形成層〕画像形成層は、受像シートに転写されて画像を形成するための顔料を少なくとも含有し、さらに、層を形成するためのバインダ樹脂、および所望により、その他の成分を含有する。顔料は一般に有機顔料と無機顔料とに大別され、前者は特に塗膜の透明性に優れ、後者は一般に隠蔽性に優れる等の特性を有しているので、用途に応じて、適宜選択すればよい。本発明の熱転写シートを印刷色校正用に用いる場合には、印刷インキに一般に使用されるイエロー、マゼンタ、シアン、およびブラックと一致するか、あるいは色調に近い有機顔料が好適に使用される。またその他にも、金属粉、蛍光顔料等も用いる場合がある。好適に使用される顔料の例としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料を挙げることができる。画像形成層に用いられる顔料を、色相別に分けて、以下に列挙するが、これらに限定されるものではない。

## 【0033】1) 黄色顔料

ハンザイエローG、ハンザイエロー5G、ハンザイエロー10G、ハンザイエローA、ピグメントイエローL、パーマネントイエローNCG、パーマネントイエローFGL、パーマネントイエローHR。

## 2) 赤色顔料

パーマネントレッド4R、パーマネントレッドF2R、パーマネントレッドFRL、レーキレッドC、レーキレッドD、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、アリザリンレーキ、ローダミンレーキB。

## 3) 青色顔料

フタロシアニンブルー、ビクトリアブルーレーキ、ファーストスカイブルー。

## 4) 黒色顔料

カーボンブラック。

【0034】画像形成層のバインダ樹脂としては、軟化点が40℃～150℃の非晶質有機高分子重合体が好ましい。前記非晶質有機高分子重合体としては、例えばブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スルホンアミド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、石油樹脂、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体、置換体の単独重合体や共重合体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類及びメタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 $\alpha$ -エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル及びアクリル酸、ブタジエン、イソブレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸及びマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独あるいは他の単量体等との共重合体を用いることができる。これらの樹脂は2種以上混合して用いることもできる。

【0035】画像形成層は、顔料を30～70重量%含有しているのが好ましく、30～50重量%含有しているのがより好ましい。また、画像形成層は、樹脂を70～30重量%含有しているのが好ましく、70～50重量%含有しているのがより好ましい。

【0036】本発明の熱転写シートを用いて、同一の受像シート上に多数の画像層（画像が形成された画像形成層）を繰返し重ね合わせて多色画像を作製する場合には、画像間の密着性を高めるために画像形成層は可塑剤を含むことが好ましい。そのような可塑剤の例としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジノニル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ブチラウリル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジ(2-

エチルヘキシル)、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)等の脂肪族二塩基酸エステル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)等のリン酸トリエステル類、ポリエチレングリコールエステル等のポリオールポリエステル類、エポキシ脂肪酸エステル等のエポキシ化合物が挙げられる。また、上記のような一般的な可塑剤以外にも、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレートのようなアクリル酸エステル類も、用いられるバインダーの種類によっては好適に併用される。なお、可塑剤は二以上組合せて用いてもよい。

【0037】前記可塑剤は、画像形成層において、顔料と樹脂の総量と、可塑剤との重量比が、一般的には、100:1～100:3、好ましくは100:1.5～100:2となるように用いられる。画像形成層には、更に必要に応じて、界面活性剤、増粘度剤等が添加される。

【0038】画像形成層は、顔料と前記バインダ樹脂等とを溶解または分散した塗布液を調製し、これを光熱変換層上（光熱変換層上に下記感熱剥離層が設けられている場合は、該層上）に塗布し、乾燥することにより設けることができる。塗布液の調製に使用される溶媒としては、n-プロピルアルコール、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル(MFG)、メタノール等が挙げられる。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。尚、画像形成層の層厚（乾燥層厚）は0.1～1.5 $\mu$ m、好ましくは0.3～1.0 $\mu$ mである。

【0039】本発明の熱転写シートの光熱変換層の上には、光熱変換層で発生した熱の作用により気体を発生するか、付着水を放出し、これにより光熱変換層と画像形成層との間の接合強度を弱める感熱材料を含む感熱剥離層を設けることができる。そのような感熱材料としては、それ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生する化合物（ポリマーまたは低分子化合物）、水分等の易気化性気体を相当量吸収若しくは吸着している化合物（ポリマーまたは低分子化合物）等を用いることができる。これらは併用してもよい。

【0040】熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーの例としては、ニトロセルロースのような自己酸化性ポリマー、塩素化ポリオレフィン、塩素化ゴム、ポリ塩化ゴム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンのようなハロゲン含有ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着されているポリイソブチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着されているエチルセルロース等のセルロースエステル、水分等の揮発性化合物が吸着されているゼラチン等の天然高

分子化合物等を挙げることができる。熱により分解若しくは変質して気体を発生する低分子化合物の例としては、ジアゾ化合物やアジド化のような発熱分解して気体を発生する化合物を挙げることができる。なお、上記のような、熱による感熱材料の分解や変質等は280℃以下で発生することが好ましく、特に230℃以下で発生することが好ましい。

【0041】感熱剥離層の感熱材料として低分子化合物を用いる場合には、バインダーと組合せることが望ましい。バインダーとしては、上記のそれ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーを用いることもできるが、そのような性質を持たない通常のポリマーバインダーを使用することもできる。感熱性の低分子化合物とバインダーとを併用する場合には、前者と後者の重量比は0.02:1~3:1であることが好ましく、0.05:1~2:1であることがさらに好ましい。感熱剥離層は、光熱変換層を、そのほぼ全面にわたって被覆していることが望ましく、その厚さは一般に0.03~1μmであり、0.05~0.5μmの範囲にあることが好ましい。

【0042】支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、画像形成層がこの順に積層された構成の熱転写シートの場合には、感熱剥離層は、光熱変換層から伝えられる熱により分解、変質し、気体を発生する。そして、この分解あるいは気体発生により、感熱剥離層が一部消失するか、あるいは感熱剥離層内で凝集破壊が発生し、光熱変換層と画像形成層との間の結合力が低下する。このため、感熱剥離層の挙動によっては、その一部が画像形成層に付着して、最終的に形成される画像の表面に現われ、画像の混色の原因となることがある。従って、そのような感熱剥離層の転写が発生しても、形成された画像に目視的な混色が現われないように、感熱剥離層はほとんど着色していないこと、即ち、可視光に対して高い透過性を示すことが望ましい。具体的には、感熱剥離層の光吸収率が、可視光に対し、50%以下、好ましくは10%以下である。尚、本発明の熱転写シートには、独立した感熱剥離層を設ける代わりに、前記の感熱材料を光熱変換層塗布液に添加して光熱変換層を形成し、光熱変換層と感熱剥離層とを兼ねるような構成とすることもできる。

【0043】本発明の熱転写シートは、下記の受像シートと組み合わせられて、転写画像形成方法に利用され得る。

〔受像シート〕受像シートは、通常、支持体と、その上に、1以上の受像層が設けられ、所望により、支持体と受像層との間にクッション層、剥離層、および中間層のいずれか1層または2層以上を設けた構成である。また、支持体の受像層とは反対側の面に、バック層を有すると、搬送性の点で好ましい。

【0044】前記支持体としては、プラスチックシ

ト、金属シート、ガラスシート、紙等のような通常のシート状の基材が挙げられる。プラスチックシートの例としては、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリカーボネートシート、ポリエチレンシート、ポリ塩化ビニルシート、ポリ塩化ビニリデンシート、ポリスチレンシート、スチレン-アクリロニトリルシート、ポリエステルシート等を挙げることができる。また、紙としては印刷本紙、コート紙等を用いることができる。

【0045】支持体が、微小な空隙(ボイド)を有すると、カールを防止でき、画質を向上させることができるので好ましい。このような支持体は、例えば、熱可塑性樹脂と、無機顔料や前記熱可塑性樹脂と非相溶性の高分子等からなる填料とを混合した混合熔融物を、熔融押出機によって単層または多層のフィルムとし、さらに1ないし2軸に延伸することにより作製することができる。この場合、樹脂および填料の選定、混合比率、延伸条件などによって空隙率が決定される。

【0046】前記熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、およびポリエチレンテレフタレート樹脂が、結晶性が良く、延伸性が良く、ボイドの形成も容易であるので好ましい。前記ポリオレフィン樹脂、またはポリエチレンテレフタレート樹脂を主成分とし、それに適宜少量の他の熱可塑性樹脂を併用することが好ましい。前記填料として用いられる無機顔料としては、平均粒径が1μm以上20μm以下のものが好ましく、炭酸カルシウム、クレイ、けいそう土、酸化チタン、水酸化アルミニウム、シリカ等を用いることができる。また、填料として用いられる非相溶性の樹脂としては、熱可塑性樹脂としてポリプロピレンを用いる場合は、ポリエチレンテレフタレートを填料として組み合わせるのが好ましい。尚、支持体における、無機顔料等の填料の含有率は、体積で2~30%程度が一般的である。

【0047】受像シートの支持体の厚さは、通常10~400μmであり、25~200μmであるのが好ましい。また、支持体の表面は、受像層(あるいはクッション層)との密着性、または熱転写シートの画像形成層との密着性を高めるために、コロナ放電処理、グロー放電処理等の表面処理が施されていてもよい。

【0048】受像シートの表面には、画像形成層を転写し、これを固定するために、支持体上に、受像層を1以上設けることが好ましい。受像層は有機重合体バインダーを主体として形成される層であるのが好ましい。前記バインダーは、熱可塑性樹脂であることが好ましく、その例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル系モノマーの単独重合体およびその共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール



ル、ポリ塩化ビニル等のようなビニル系モノマーの単重合体およびその共重合体、ポリエステル、ポリアミド等のような縮合系ポリマー、ブタジエンスチレン共重合体のようなゴム系ポリマーを挙げることができる。受像層のバインダーは、画像形成層との間の適度な接着力を得るために、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $90^\circ\text{C}$  より低いポリマーであることが好ましい。このために、受像層に可塑剤を添加することも可能である。また、バインダーポリマーは、シート間のブロッキングを防ぐために、その  $T_g$  が  $30^\circ\text{C}$  以上であることが好ましい。受像層のバインダーポリマーとしては、レーザー記録時の画像形成層との密着性を向上させ、感度や画像強度を向上させる点で、画像形成層のバインダーポリマーと同一、若しくは類似のポリマーを用いることが特に好ましい。

【0049】受像層上に一旦画像を形成した後、印刷本紙等へ再転写する場合には、受像層の少なくとも一層を光硬化性材料から形成することも好ましい。このような光硬化性材料の組成としては、例えば、a) 付加重合によって光重合体を形成する多官能ビニル又はビニリデン化合物の少なくとも一種からなる光重合性モノマー、b) 有機ポリマー、c) 光重合開始剤、および必要に応じて熱重合禁止剤等の添加剤からなる組合せを挙げることができる。上記の多官能ビニルモノマーとしては、ポリオールの不飽和エステル、特にアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル (例えば、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート) が用いられる。

【0050】有機ポリマーとしては前記受像層形成用ポリマーが挙げられる。また、光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン等の通常の光ラジカル重合開始剤が、層中の  $0.1 \sim 20$  重量%の割合で用いられる。

【0051】受像層の厚みは  $0.3 \sim 7 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.7 \sim 4 \mu\text{m}$  である。 $0.3 \mu\text{m}$  以下の場合、印刷本紙への再転写の際に膜強度が不足し破れ易い。厚すぎると、本紙再転写後の画像の光沢が増し、印刷物への近似性が低下する。

【0052】支持体と受像層との間に、クッション層を設けてもよい。クッション層を設けると、レーザー熱転写時に画像形成層と、受像層の密着性を向上させ、画質を向上させることができる。また、記録時、熱転写シートと受像シートとの間に異物が混入しても、クッション層の変形作用により、受像層と画像形成層の空隙が小さくなり、結果として白ヌケ等の画像欠陥サイズを小さくすることもできる。さらに、画像を転写形成した後、これを別に用意した印刷本紙等に転写する場合、紙凹凸表面に応じて受像表面が変形するため、受像層の転写性を向上することができ、また被転写物の光沢を低下させることによって、印刷物との近似性も向上させることができる。

【0053】クッション層は、受像層に応力に加えられた際に変形し易い構成であり、前記効果を達成するには、低弾性率を有する材料、ゴム弾性を有する材料あるいは加熱により容易に軟化する熱可塑性樹脂からなるのが好ましい。クッション層の弾性率としては、室温で  $10 \sim 500 \text{ kgf/cm}^2$  以下、特に好ましくは  $30 \sim 150 \text{ kgf/cm}^2$  であるのが好ましい。また、ゴム等の異物をめり込ませるためには、JIS K2530で定められた針入度 ( $25^\circ\text{C}$ 、 $100 \text{ g}$ 、 $5$  秒) が  $10$  以上であることが好ましい。また、クッション層のガラス転移温度は  $80^\circ\text{C}$  以下、好ましくは  $25^\circ\text{C}$  以下である。これらの物性、例えば、 $T_g$  を調節するために可塑剤をポリマーバインダー中に添加することも好適に行うことができる。

【0054】クッション層のバインダーとして用いられる具体的な材料としては、ウレタンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、天然ゴム等のゴム類の他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン樹脂、可塑剤入り塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。尚、クッション層の厚みは使用する樹脂その他の条件により異なるが、通常  $3 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $10 \sim 52 \mu\text{m}$  である。

【0055】受像層とクッション層はレーザー記録の段階までは接着している必要があるが、画像を印刷本紙に転写するために、剥離可能に設けられていることが好ましい。剥離を容易にするためには、クッション層と受像層の間に剥離層を厚み  $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$  程度で設けることも好ましい。この剥離層は、受像層塗布時の塗布溶剤のバリアーとしての機能を持つことが好ましい。

【0056】本発明の熱転写シートと組み合わせられる受像シートは、受像層がクッション層を兼ねた構成であってもよく、その場合は、受像シートは、支持体/クッション性受像層、あるいは支持体/下塗り層/クッション性受像層の構成であってもよい。この場合も、印刷本紙への再転写が可能のようにクッション性受像層が剥離可能に設けられていることが好ましい。この場合印刷本紙へ再転写後の画像は光沢に優れた画像となる。尚、クッション性受像層の厚みは  $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $10 \sim 40 \mu\text{m}$  である。

【0057】また、受像シートは、支持体の受像層が設けられている面とは反対側の面に、バック層を設けると、受像シートの搬送性が良化するの好ましい。前記バック層には、界面活性剤や酸化錫微粒子等による帯電防止剤、酸化珪素、PMMA粒子等によるマツト剤を添加すると、記録装置内での搬送性を良化させる点で好ましい。前記添加剤はバック層のみならず、必要によって受像層その他の層に添加することもできる。添加剤の種

類についてはその目的により一概には規定できないが、例えば、マツト剤の場合、平均粒径0.5~10 $\mu$ mの粒子を層中、0.5~80%程度添加することができる。帯電防止剤としては、層の表面抵抗が23℃、50%RHの条件で10<sup>12</sup> $\Omega$ 以下、より好ましくは10<sup>9</sup> $\Omega$ 以下となるように、各種界面活性剤、導電剤の中から適宜選択して用いることができる。

【0058】前記熱転写シートと前記受像シートは、例えば、熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを重ね合わせた積層体として、画像形成に利用される。熱転写シートと受像シートとの積層体は、各種の方法によって形成することができる。例えば、熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを重ねて、加圧加熱ローラに通すことによって容易に得ることができる。この場合の加熱温度は160℃以下、もしくは130℃が好ましい。

【0059】積層体を得る別の方法として、真空密着法も好適に用いられる。真空密着法は、真空引き用のサクシヨソ孔が設けられたドラムの上に、先ず受像シートを巻き付け、次いでその受像シートよりややサイズの大きな熱転写シートを、スクイーズローラで空気を均一に押し出しながら受像シートに真空密着させる方法である。また別の方法としては、金属ドラムの上に受像シートを引っ張りつつ機械的に貼り付け、更にその上に熱転写シートを同様に機械的に引っ張りつつ貼り付け、密着させる方法もある。これらの方法の中で、ヒートローラ等の温度制御が不要で、迅速・均一に積層しやすい点で、真空密着法が特に好ましい。

【0060】〔画像形成方法〕本発明の画像記録材料を用いた画像形成方法の概略を図2を用いて説明する。尚、図1に示した部材と同一の部材については、同一の番号を付し、説明は省略する。熱転写シート10の画像形成層16の表面に、受像シート20を積層した画像形成用積層体30を用意する。受像シート20は、支持体22とその上に、クッション層24、および受像層26を有し、熱転写シート10の画像形成層16の表面には、受像層26が接触するように積層される(図2

(a))。その積層体30の支持体側から、レーザ光40を画像様に時系列的に照射すると、熱転写シート10の光熱変換層14のレーザ光被照射領域が発熱し、画像形成層16と受像層26との接着力が発現する(図2

(b))。その後、受像シート20と熱転写シート10とを剥離すると、画像形成層16のレーザ光被照射領域16'が、受像シート20の受像層26上に転写される(図2(c))。

【0061】熱転写シート10と受像シート20の接合は、レーザ光照射操作の直前に行なってもよい。このレーザ光照射操作は、通常、画像形成用積層体の受像シート側を、記録ドラム(内部に真空形成機構を有し、表面\*

[光熱変換層用塗布液組成]

\*に多数の微小の開口部を有する回転ドラム)の表面に真空引きにより密着させ、その状態で外側、すなわち熱転写シート側よりレーザ光を照射させることにより行なわれる。レーザ光の照射はドラムの幅方向に往復するように走査し、その照射操作中はドラムを一定の角速度で回転させる。

【0062】光照射に用いられるレーザ光40としては、アルゴンイオンレーザ光、ヘリウムネオンレーザ光、ヘリウムカドミウムレーザ光などのガスレーザ光、YAGレーザ光などの固体レーザ光、半導体レーザ光、色素レーザ光、エキシマレーザ光などの直接的なレーザ光が利用される。あるいは、これらのレーザ光を二次高調波素子を通して、半分の波長に変換した光なども用いることができる。本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法においては、出力パワーや変調のしやすさなどを考慮すると、半導体レーザを用いることが好ましい。また、本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法では、レーザ光は、光熱変換層上でのビーム径が5~50 $\mu$ m(特に6~30 $\mu$ m)の範囲となるような条件で照射することが好ましく、また走査速度は1m/秒以上(特に3m/秒以上)とすることが好ましい。

【0063】前記画像形成方法は、黒色マスクの製造、あるいは単色画像の形成に利用することができるが、さらに、多色画像の形成にも有利に利用することができる。多色画像を形成する方法としては、例えば、以下の工程を経る方法が挙げられる。例えば、相互に異なる色相を有する色剤を含む画像形成層を有する熱転写シートを用意し、これと、受像シートとを組み合わせた画像形成用積層体を独立に三種(三色、例えば、シアン、マゼンタ、イエロー)あるいは四種(四色、例えば、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック)製造する。各々の積層体に、例えば、色分解フィルタを介して、画像に基づくデジタル信号に従うレーザ光照射を行い、それに続いて、熱転写シートと受像シートとを剥離し、各受像シートに各色の色分解画像を独立に形成する。次に、形成された各々の色分解画像を、別に用意した印刷本紙等の実際の支持体、もしくはそれに近似した支持体上に順次積層させることにより、多色の画像を形成することができる。

【0064】

【実施例】以下に、実施例を示し本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例になんら限定されるものではない。尚、文中で特に断りのない限り「部」は「重量部」を意味する。

(実施例1)

<熱転写シートの作製>

1) 光熱変換層塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して光熱変換層用塗布液を調製した。

- ・赤外線吸収色素 10部  
(「NK-2014」、日本感光色素(株)製、シアニン系色素)
- ・ポリイミド樹脂 40部  
(「リカコートSN-20」、新日本理化(株)製、熱分解温度510℃)
- ・N,N-ジメチルホルムアミド 2160部
- ・界面活性剤 1部  
(「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業社製)

【0065】2) 支持体表面への光熱変換層の形成  
厚さ100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム  
の一方の表面(中心線平均粗さ0.04 $\mu$ m)上に、前  
記光熱変換層用塗布液を、回転塗布機(ホワイラー)を  
用いて塗布した後、塗布物を120℃のオーブン中で2  
分間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成した。得  
られた光熱変換層は、波長830nm付近に吸収極大が  
あり、その吸光度(光学密度:OD)をマクベス濃度計  
で測定したところ、OD=0.8であった。膜厚は、走\*

\*査型電子顕微鏡により、光熱変換層の断面を観察したと  
ころ、平均で0.3 $\mu$ mであった。

【0066】3) イエロー画像形成層用塗布液の調製  
下記の各成分を、ニーダーのミルに入れ、少量の溶剤を  
添加しつつ剪断力を加え、分散前処理を行った。その分  
散物に、更に溶剤を加えて、最終的に下記組成となるよ  
うに、調製し、サンドミル分散を2時間行い、顔料分散  
母液を得た。

[イエロー顔料分散母液組成]

- ・ポリビニルブチラール 9.78部  
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ビカット軟  
化点57℃)
- ・顔料(イエロー顔料(C.I. P.Y. 14)) 17.8部
- ・分散助剤 0.8部  
(「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 140部

【0067】次に、下記の各成分をスターラーで攪拌し ※た。

ながら混合して、イエロー画像形成層用塗布液を調製し※

[イエロー画像形成層用塗布液組成]

- ・上記イエロー顔料分散母液 180部
- ・ポリビニルブチラール 5.12部  
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ビカット軟  
化点57℃)
- ・ステアリン酸アミド 3.2部
- ・ノニオン系界面活性剤 1.1部  
(「ケミスタット1100」、三洋化成(株)製)
- ・ロジン 3.38部  
(「KE-311」、荒川化学(株)製)
- ・界面活性剤 1.1部  
(「メガファックF-176P」、大日本インキ化学工業社製)
- ・n-プロピルアルコール 1130部
- ・メチルエチルケトン 285部

得られたイエロー画像形成用塗布液中の粒子を、レーザ  
散乱方式の粒度分布測定器を用いて測定したところ、平  
均粒径0.37 $\mu$ mであり、1 $\mu$ m以上の粒子の割合  
は、0.8%であった。

【0068】4) 光熱変換層表面へのイエロー画像形成  
層の形成

前記の光熱変換層の表面に、上記イエロー画像形成層用  
塗布液をホワイラーを用いて各々1分間塗布した後、塗  
布物を100℃のオーブン中で2分間乾燥して、光熱変  
換層の上にイエロー画像形成層を形成した。イエロー画

像形成層の光学濃度(光学密度:OD)を、マクベス濃  
度計「TD-904」(Blueフィルター)で測定し  
たところ、OD=1.71であった。また、イエロー画  
像形成層の膜厚を測定したところ、平均で0.4 $\mu$ mで  
あった。以上の工程により、支持体上に、光熱変換層、  
およびイエロー画像形成層がこの順で設けられた熱転写  
シートYを作製した。

【0069】・画像記録後の表面粗さRaの測定  
直径1mmの真空セクション孔(3cm $\times$ 8cmのエリ  
アに1個の面密度)が開けられている直径25cmの回

転ドラムに、下記のようにして作製した受像シート(25 cm×35 cm)を巻き付け、吸着させた。次いで、30 cm×40 cmに切断した前記熱転写シートYを前記受像シートから均等にはみ出すように重ね、スクイーズローラでスクイーズさせつつ、セクション孔に空気が吸引されるように密着、積層させた。受像シートの受像層と熱転写シートの画像形成層を接触させて積層した。セクション孔が塞がれた状態での減圧度は、1気圧に対して-150 mmHgであった。前記ドラムを回転させ、ドラム上での積層体の表面に、外側から波長830 nmの半導体レーザー光を、光熱変換層の表面で7 μmのスポットになるように集光し、回転ドラムの回転方向(主走査方向)に対して、直角方向に移動させながら(副走査)、積層体へのレーザー画像(画線)記録を行った。レーザー照射条件は、以下の通りである。

レーザーパワー 110 mW

主走査速度 8 m/秒

\*

1) クッション性中間層用塗布液

- ・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (「MPR-TSL」、日信化学(株)製) 20部
- ・可塑剤(アジピン酸系ポリエステル) 10部
- (「パラプレックスG 40」、CP. HALL. COMPANY社製)
- ・界面活性剤 0.5部
- (「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・帯電防止剤 0.3部
- (「SAT-5 Supper(IC)」、日本純薬(株)製)
- ・メチルエチルケトン 60部
- ・トルエン 10部
- ・N,N-ジメチルホルムアミド 3部

【0072】

30

2) 受像層用塗布液

- ・ポリビニルブチラール 8部
- (「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)
- ・帯電防止剤 0.7部
- (「サンスタット2012A」、三洋化成工業(株)製)
- ・界面活性剤 0.1部
- (「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 20部
- ・メタノール 20部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 50部

【0073】小幅塗布機を用いて、白色PET支持体(「ルミラーE-68L」、東レ(株)、厚み135 μm)上に、上記のクッション性中間層形成用塗布液を塗布し、塗布層を乾燥し、次に受像層用塗布液を塗布し、乾燥した。乾燥後のクッション性中間層の膜厚が約20 μm、受像層の膜厚が約2 μmとなるように塗布量を調節した。作成した材料は、ロール形態で巻き取り、1週間室温で保存後、前記測定に用いた。

【0074】・感度の評価

次に、前記レーザー照射条件を以下の条件に代えて、画像

50 感度=レーザーパワー/(線幅×線速)

\*副走査ピッチ

6.35 μm

環境温湿度

25℃、50%RH

【0070】前記レーザー記録が終了した積層体を、ドラムから取り外し、受像シートを熱転写シートから手で引き剥がしたところ、熱転写シートの画像形成層の光照射領域のみが、熱転写シートから受像シートに転写されているのが確認された。画像形成層が受像シートとともに剥離され、光熱変換層が露出している領域の表面粗さRaを、表面粗さ計(「アルファステップ500」、テンプル・インスルメンツ社)で測定した。測定結果を表1に示す。また、反射濃度計(「RD-918」、マクベス社)を用いて、転写画像の反射濃度をRD-918で測定した。反射濃度の測定結果も、表1に併せて示す。

【0071】<表面粗さRaの測定時に用いた受像シートの作製>下記の組成のクッション性中間層用塗布液、および受像層用塗布液を調製した。

記録を行い、転写画像を得た。用いた受像シートは、表面粗さRaの測定時に用いた受像シートと同様である。

レーザーパワー 110 mW

主走査速度 8 m/秒

副走査ピッチ 6.35 μm

環境温湿度 25℃、50%RH

得られた転写画像を光学顕微鏡で観察したところ、レーザー照射部が、線状に記録されていた。この記録線幅を測定し、以下の式から感度を求めた。

前記の様に求めた感度を表1に示す。

【0075】(実施例2～実施例5) 実施例1の熱転写シートの作製において、光熱変換層用塗布液の調製に使用したバインダ樹脂「リカコートSN-20」、光熱変換物質「NK-2014」、および光熱変換層の膜厚(塗布量)を、表1に示す様に代えて、実施例2～実施例5の熱転写シートを作製した。得られた熱転写シートについて、実施例1と同様に、画像記録後の表面粗さRaおよび転写画像の反射濃度を測定した。また、実施例1と同様にして、感度を求めた。結果を表1に示す。

【0076】(比較例1～比較例3) 実施例1の熱転写\*

\*シートの作製において、光熱変換層用塗布液の調製に使用したバインダ樹脂「リカコートSN-20」、光熱変換物質「NK-2014」、および光熱変換層の膜厚(塗布量)を、表1に示す様に代えて、比較例1～比較例3の熱転写シートを作製した。得られた熱転写シートについて、実施例1と同様に、画像記録後の表面粗さRaおよび転写画像の反射濃度を測定した。また、実施例1と同様にして、感度を求めた。結果を表1に示す。

【0077】

【表1】

	光熱変換層			画像記録後の 表面粗さRa	転写画像の 反射濃度	感度 mJ/cm <sup>2</sup>
	バインダ樹脂	光熱変換物質	膜厚			
実施例1	ポリアミド 「リカコートSN-20」 (新日本理化(株)製)	「NK-2014」 (日本感光色素(株)製)	0.3μm	0.09μm	1.51	235
実施例2	「リカコートSN-20」	「NK-2014」	0.2μm	0.03μm	1.51	210
実施例3	「リカコートSN-20」	「NK-2882」 <sup>1)</sup> (日本感光色素(株)製)	0.5μm	0.22μm	1.50	250
実施例4	ポリアミド 「PAA-A」 (三井東圧化学(株)製)	「NK-2882」 <sup>1)</sup>	0.5μm	1.1μm	1.49	290
実施例5	ポリアミド 「リカコートPN-20」 (新日本理化(株)製)	「NK-2014」	0.3μm	0.25μm	1.51	240
比較例1	ポリビニルブチラール 「2000L」 (電気化学工業(株)製)	「NK-123」 <sup>2)</sup> (日本感光色素(株)製)	0.3μm	5.7μm	1.38	450
比較例2	「リカコートSN-20」	「NK-123」	0.9μm	4.7μm	1.42	410
比較例3	「リカコートSN-20」	「NK-2014」	1.5μm	5.1μm	1.41	530

1) シアニン系色素

2) シアニン系色素

【0078】・多色画像の形成

次に、実施例1で用いた分散母液および画像形成用塗布液を、以下の組成の分散母液および画像形成用塗布液に代えた以外は、実施例1と同様にして、光熱変換層上にマゼンタ画像形成層を形成し、支持体上に、光熱変換

※層、およびマゼンタ画像形成層がこの順で設けられた熱転写シートMを作製した。該マゼンタ画像形成層の光学濃度をマクベス濃度計「TD-904」(Greenフィルター)で測定したところ、OD=0.68であった。

[マゼンタ顔料分散母液組成]

- ・ポリビニルブチラール 12.6部  
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ピカット軟化点57℃)
- ・顔料 2.3部  
(マゼンタ顔料(Pigment Red 57-1、「リオールレッド6B-4290G」))
- ・顔料 12.7部  
(シムラリアントカーミン6B-229、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・分散助剤 0.8部  
(「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 140部

【0079】次に、下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、マゼンタ画像形成層用塗布液を調製した。

[マゼンタ画像形成層用塗布液組成]

25

- ・上記マゼンタ顔料分散母液 16.4部
- ・ポリビニルブチラール 6.0部  
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ビカット軟  
化点57℃)
- ・ステアリン酸アミド 2.1部
- ・ノニオン系界面活性剤 0.7部  
(「ケミスタット1100」、三洋化成(株)製)
- ・ロジン 3.1部  
(「KE-311」、荒川化学(株)製)
- ・界面活性剤 1.3部  
(「メガファックF-176P」、大日本インキ化学工業社製)
- ・n-プロピルアルコール 83.6部
- ・メチルエチルケトン 32.5部

【0080】実施例1で用いた分散母液および画像形成  
用塗布液を、以下の組成の分散母液および画像形成用塗  
布液に代えた以外は、実施例1と同様にして、光熱変換  
層上にシアン画像形成層を形成し、支持体上に、光熱変\*

\*換層、およびシアン画像形成層がこの順で設けられた熱  
転写シートCを作製した。該シアン画像形成層の光学濃  
度をマクベス濃度計「TD-904」(Redフィルタ  
ー)で測定したところ、OD=0.64であった。

[シアン顔料分散母液組成]

- ・ポリビニルブチラール 12.6部  
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ビカット軟  
化点57℃)
- ・顔料 1.5部  
(シアン顔料(Pigment Blue 15、「#700-10 FG CY-Blue」)
- ・分散助剤 0.8部  
(「PW-36」、楠本化成(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 11.0部

【0081】次に、下記の各成分をスターラーで攪拌し ※  
ながら混合して、シアン画像形成層用塗布液を調製し ※

[シアン画像形成層用塗布液組成]

- ・上記シアン顔料分散母液 11.8部
- ・ポリビニルブチラール 5.2部  
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ビカット軟  
化点57℃)
- ・ステアリン酸アミド 3.8部
- ・ロジン 2.8部  
(「KE-311」、荒川化学(株)製)
- ・界面活性剤 1.7部  
(「メガファックF-176P」、大日本インキ化学工業社製)
- ・n-プロピルアルコール 82.1部
- ・メチルエチルケトン 38.2部

【0082】実施例1で用いた分散母液および画像形成  
用塗布液を、以下の組成の分散母液および画像形成用塗  
布液に代えた以外は、実施例1と同様にして、光熱変換  
層上にブラック画像形成層を形成し、支持体上に、光熱★

★変換層、およびブラック画像形成層がこの順で設けられ  
た熱転写シートKを作製した。該ブラック画像形成層の  
光学濃度をマクベス濃度計「TD-904」(Wフィル  
ター)で測定したところ、OD=0.87であった。

[ブラック顔料分散母液組成]

- ・ポリビニルブチラール 12.6部  
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ビカット軟  
化点57℃)
- ・顔料 1.5部  
(カーボンブラック顔料、「MA-100」、三菱化学(株)製)

27

- ・分散助剤  
(「ソルスパースS-20000」、ICI (株) 製)
- ・n-プロピルアルコール

【0083】次に、下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、ブラック画像形成層用塗布液を調製した。

[ブラック画像形成層用塗布液組成]

- ・上記ブラック顔料分散母液 186部
- ・ステアリン酸アミド 5.0部
- ・ロジン 7.1部  
(「KE-311」、荒川化学 (株) 製)
- ・界面活性剤 2.1部  
(「メガファックF-176P」、大日本インキ化学工業社製)
- ・n-プロピルアルコール 1242部
- ・メチルエチルケトン 348部

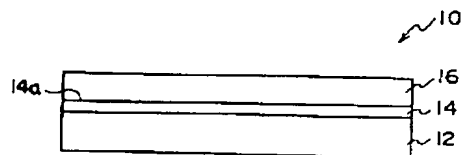
【0084】前記熱転写シートM、熱転写シートC、および熱転写シートKについて、実施例1と同様に、画像記録後の表面粗さRa、および感度を測定したところ、いずれも、実施例1の熱転写シートYと同様であった。また、熱転写シートY~Kの4種の熱転写シートの各々から、受像シート上に転写された画像を、記録紙にさらに重ねて転写し、多色の画像を形成し、記録紙上に転写された多色画像の色調を調べたところ、色鮮やかな画像が形成された。

【0085】

【発明の効果】本発明によれば、高エネルギーで記録した場合も、転写ムラによる画像濃度の変動が小さく、さらに高感度である熱転写シートを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



28

- 0.8部
- 110部

【図1】 本発明の熱転写シートの一形態を示した図である。

【図2】 画像形成方法の工程の概略を示した図である。

【符号の説明】

- 10 熱転写シート
- 12 支持体
- 14 光熱変換層
- 16 画像形成層
- 20 受像シート
- 22 受像シート用支持体
- 24 クッション層
- 26 受像層
- 30 積層体

【図2】

